

GaAs結晶における注入Siイオンの活性化に関する研究

著者	大久保 誠一
号	1439
発行年	1993
URL	http://hdl.handle.net/10097/10246

氏 名	大久保 誠 一
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 1 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 43 年 3 月 東北大学工学部通信工学科卒業
学 位 論 文 題 目	GaAs 結晶における注入 Si イオンの活性化に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 宮本 信雄 東北大学教授 内田 龍男 東北大学教授 伊藤 弘昌 東北大学助教授 末光 真希

論 文 内 容 要 旨

GaAs 結晶は結晶中での電子の移動度がシリコン (Si) に比べ約 6 倍も高く、超高速デバイスや高周波デバイス用材料として優れた特性を備えている。また、高抵抗の半絶縁性結晶ウェーハが比較的容易に得られるために、ウェーハ面内に作成される素子間の分離が容易である。これらの利点を生かして、GaAs 結晶ウェーハを用いて素子の集約化を図り、Si-IC の性能を超える GaAs-IC の実用化研究が推進されてきた。GaAs-IC のうち、イオン注入型 GaAs-IC については、その期待される高速動作特性と低消費電力特性が達成され、コンピュータにも使用され始めている。イオン注入型 GaAs-IC の基本プロセスはイオン注入プロセスであり、注入 Si イオンの活性化特性が IC の性能と製造歩留まりを決定すると言える。これまで、GaAs 結晶へ注入される Si イオンの活性化機構と活性化決定因子についてきちんと整理されていなかったため、活性化の安定化に向けて結晶側のどの因子を制御すればよいか決定できず、しばしば活性化特性に不安定性を生じていた。これまでも、活性化特性の不安定を生じさせる結晶側の因子として、結晶成長用融液の組成、結晶中の EL2、転位密度、結晶中の炭素、結晶中のホウ素およびウェーハ表面の加工ダメージなどが調べられ報告されているが、各因子の関与を独立に調べることができず、各因子の寄与を明確にすることができなかった。それは、結晶特性決定の基本因子である EL2 の密度を制御することができなかったことに起因している。

本研究論文は、GaAs 結晶へイオン注入された Si 原子がドナとして活性化される過程を決定づける機構と因子を明らかにしたものである。活性化の機構として本研究では (イ) Si が Ga 位置に入って Si_{Ga} となる電気的活性化過程と、(ロ) Si_{Ga} がイオン化して自由電子を放出するイオン化活

活性化過程の両者を考え、活性化に関与するすべての因子をこのいずれかの過程との関連で理解することを試みた。それぞれの活性化過程はいずれも概念自体は新しいものではないが、これらの組合せとして注入イオン活性化過程全体を統一的に理解する試みはこれまでなされなかった。本研究では活性化に関与すると考えられるすべての因子についてそれらを独立に変化させ、上記分類の枠組みの中で活性化機構を実験的に検証した。このとき、EL2密度は結晶に三段階熱処理を施して変化させた。因子の分類に際しては以下を仮定した。この仮定の妥当性は本研究の結果明らかにされた。

- 1) 電氣的活性化過程を最終的に支配するのは V_{As} および V_{Ga} の空孔である。
- 2) イオン活性化過程を支配するのは注入イオンドナと他の浅いドナおよびアクセプタとの電荷補償である。

活性化に関与することが明らかになった因子については、GaAs-ICへの応用という観点から許容される変動範囲を求めた。さらに、各因子がその許容変動範囲内に制御された結晶ウェーハは、活性化特性が均一化されてIC用に使用できる結晶特性を有することを確認するとともに、各因子が許容変動範囲内にある結晶ウェーハの製造が工業的に実現可能であることを明らかにした。

以下、各章の概要を述べる。

第1章では、緒言として研究の背景、位置づけと研究方向を述べている。

第2章では、研究対象としたLEC法インゴットアニール・アンドープ半絶縁性GaAs結晶のバンドモデルを示すとともに、注入Siイオンの活性化機構を解析し、活性化決定に関与すると推定される因子について論じている。このとき、結晶成長プロセスとウェーハ加工プロセスの双方で発生する因子について解析した。解析の結果、電氣的活性化率 $\eta_o (= [Si_{Ga}] / \phi_d$: ここで ϕ_d はドーズ量)の決定に関与する可能性のある因子として、

- (a) 結晶成長用の融液組成比
- (b) 結晶中のEL2密度
- (c) 結晶中の残留不純物密度
- (d) ウェーハ表面の加工ダメージ

があると推察し、イオン化活性化率 $\eta_i (= n / [Si_{Ga}]$: n は自由電子密度)の決定に関与する可能性のある因子として、

- (e) 結晶中の残留不純物密度
- (f) ウェーハ表面の汚染不純物密度

があると推察した。

第3章では、注入Siイオンの活性化決定に関与すると推定した因子の内、結晶成長用融液の組成比と結晶中のEL2密度の効果について論じている。このとき、これら因子を独立に変化させた結晶にSiイオンを注入して、活性化アニール後のシート抵抗を測定し、これら因子の活性化への関与を検証した。結晶成長用融液組成比の効果については、融液組成がひ素過剰になるに従い、結晶中の V_{As} が減少するために Si_{As} が減少し、逆に Si_{Ga} が増加して活性化率がわずかながら高くなることを明らかにした。しかし、その変化率は他の因子による場合に比べ少なく、ひ素過剰組成の

融液から成長された結晶においては、融液組成比の効果を考慮する必要はほとんどないことが分かった。

EL 2 密度の効果については、結晶中の EL 2 密度が $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲では、EL 2 密度が減少するとともに活性化率が著しく低くなることを実験で検証し、結晶中の As 空孔の密度 ($[V_{As}]$) が活性化率決定に関与することを明らかにした。このとき、 $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の EL 2 密度は、ストイキオメトリ組成の融液から成長された場合の結晶中の EL 2 密度であり、EL 2 密度が $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から減少するとともに Ga 過剰組成の結晶に近づいて結晶中の As 空孔の密度 ($[V_{As}]$) が増加し、As サイトに入る Si イオン (Si_{As}) が増えて、その分 Si_{Ga} が減って電気的活性化率が低くなることを明らかにした。結晶中の Si_{As} の増加は PL (Photoluminescence) 法スペクトルで確認された。また、EL 2 密度が注入層と基板界面での空乏層幅を通してシートキャリア密度 n_s を変化させる効果は極めて小さいことを明らかにした。さらに、EL 2 密度が $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上の場合、結晶中の V_{As} が十分に減少するため、EL 2 密度は活性化に殆ど関与しないことが分かった。

第 4 章では、結晶中の不純物について、活性化決定への寄与を論じている。結晶中の不純物の密度を変えた結晶に、Si イオンを注入して、活性化アニール後のシート抵抗を測定し、活性化への関与を検証した。結晶中の炭素密度が増加するとシート抵抗が増加し、活性化率が低くなることが分かり、結晶中の炭素は、アクセプタとなって注入イオンドナを電気的に補償することによって、イオン活性化率 η_i の決定に関与することを明らかにした。

ホウ素は、ひ素過剰融液から成長された GaAs 結晶中では、Ga サイトを占めて電気的に不活性な B_{Ga} となり ($V_{As} + B \rightarrow B_{As}$)、イオン化活性化率 η_i の決定に関与しないことを明らかにした。しかし、シート抵抗の測定においては、結晶中のホウ素密度が増加するとシート抵抗が増加し、活性化率が低くなることから、ホウ素は注入 Si イオンの As サイトへの占有率に関与して電気的活性化率 (η_e) を通して活性化率決定に寄与することを明らかにした。

第 5 章では、活性化決定因子について、GaAs-IC への応用という観点から許容される変動範囲を求め、各因子がその許容変動範囲内に制御された場合、結晶ウエーハの活性化特性が安定して、IC 用に使用できる結晶特性を有することを確認している。活性化率のバラツキを $\pm 3\%$ 以下とした場合の許容変動範囲として、①結晶成長時の融液組成はひ素過剰の組成、②結晶中の EL 2 密度は $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上、③結晶中の炭素密度は $0.7 \sim 1.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の範囲、④結晶中のホウ素密度は $0.4 \sim 1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の範囲と設定できることを示した。さらに、各因子が許容変動範囲内にある結晶ウエーハの製造が工業的に実現可能であることを明らかにした。また、本章では、ウエーハ加工プロセスで発生する因子であるウエーハ表面の加工ダメージとウエーハ表面の汚染不純物密度の活性化への関与についても実験で検証した。ウエーハ表面に加工ダメージが残っている場合や、ウエーハ表面に銅 (Cu) 汚染がある場合は、活性化率が低くなることが分かったが、IC 級のウエーハ加工プロセスで製造された結晶ウエーハの場合は、ウエーハ表面の加工ダメージ量や汚染量は十分少なく、活性化への関与はほとんどないことを明らかにした。

第 6 章は結論であり、本研究を総括している。本研究の内容を要約すると以下の 3 点である。

- (1) ひ素が関与する欠陥とされている EL2 密度が $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下の結晶において、注入 Si イオンの活性化率が著しく変化することから、結晶中の As 空孔の密度 ($[V_{As}]$) が活性化率決定に関与することを初めて明らかにした。
- (2) 結晶中のホウ素は、Ga サイトを占有して、As サイトへの Si の占有率を変えて電気的活性化率の決定に関与し、炭素については、アクセプタとなって注入イオンドナを電気的に補償することによって、イオン化活性化決定に関与することを実験的に初めて明らかにした。
- (3) 活性化決定に関与する因子について、GaAs-IC への応用を考えた場合には、活性化率が安定することを示すとともに、許容変動範囲内での結晶ウェーハの製造が工業的に実現可能であることを明らかにした。

審 査 結 果 の 要 旨

高速動作、高周波特性にすぐれている GaAs デバイスの IC 化の実現には、半絶縁性 GaAs 結晶へのイオン注入技術が極めて重要である。しかし、これまで LEC 法 GaAs の半絶縁性機構の解明が不十分で、この結晶に注入したイオンの不活性化の要因が未解決のため、不純物添加制御が極めて困難であった。本論文は、この半絶縁化に関与している過剰砒素原子に伴う深いドナ単位 (EL 2) と結晶中の残留不純物、炭素、硼素の挙動に着目し、注入した Si イオンの活性化機構を明らかにし IC 化実現への成果を纏めたもので、全文 6 章よりなる。

第 1 章は緒論である。第 2 章では、GaAs 結晶に注入した Si イオンの活性化を阻害する因子は、主に砒素に起因する点欠陥と残留不純物である炭素、硼素であることを述べている。

第 3 章では、過剰砒素半絶縁性 GaAs 結晶の融液組成比と EL 2 密度の Si イオン活性化率への寄与について述べている。即ち、砒素過剰組成の融液においては、その組成比の効果は殆ど考慮する必要がないこと、また、EL 2 の密度が $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 以下で活性化率が低くなることから結晶中の砒素の空孔の存在が間接的に示唆され、その砒素サイトに置換する Si イオンが増加して、電気的活性化率を下げることを実験的に明らかにしている。これは結晶工学的にも重要な知見である。

第 4 章では、注入 Si イオンの活性化決定に対する炭素と硼素の寄与について述べている。概して硼素は Ga サイトに置換して電気的に不活性となり、その密度が高い場合に、その活性化率が低く、一方、結晶中でアクセプタとなる炭素でもその密度が高くなるに従って、活性化率が低くなることを実験的に初めて明らかにした。そして、EL 2 密度の制御された GaAs 結晶においては、Si イオンの活性化への寄与は、硼素に比べて炭素の方がはるかに大きいことを明らかにしている。これは実用上重要な成果である。

第 5 章は GaAs-IC への応用について述べ、活性化率のバラツキを $\pm 3\%$ とした場合、IC 用 GaAs 結晶ウェーハの製造が工業的に実現可能であることを示している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、半絶縁性 GaAs 結晶への注入 Si イオンの活性化機構について明らかにし、GaAs-IC 化が実現可能であることを示したもので、半導体工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。